

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-102909

(43)公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51)Int.Cl.⁸H 0 1 L 21/3205
21/768

識別記号

F I

H 0 1 L 21/88
21/90M
A

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平9-263040

(22)出願日

平成9年(1997) 9月29日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 田口 充

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

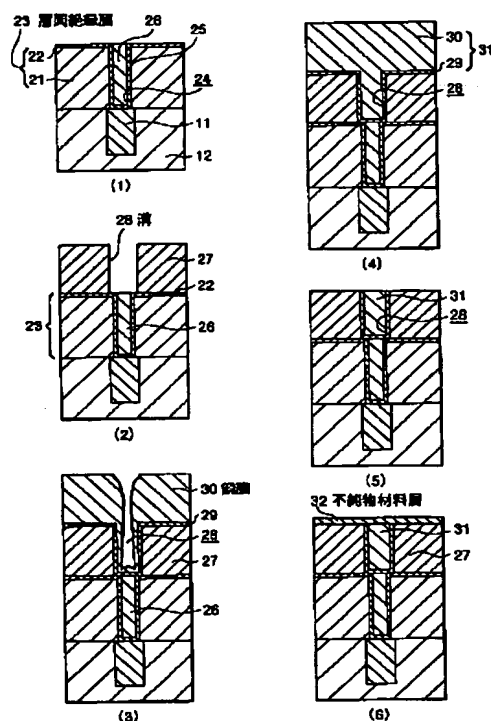
(74)代理人 弁理士 船橋 國則

(54)【発明の名称】 銅合金配線の形成方法

(57)【要約】

【課題】 銅-ジルコニウム合金は、リフローや高圧リフローによる埋め込みが困難であるので埋め込み不良（ボイドの発生）を生じ易く、配線信頼性の低下を来す。

【解決手段】 層間絶縁膜23に形成された凹部（例えば溝28、接続孔等）に、例えば銅を加熱することによるリフロー法、銅を加圧することによる高圧リフロー法等によって、銅膜30を流動させて埋め込む工程と、銅膜30上に不純物材料として、例えばジルコニウムを堆積して不純物材料層32を形成した後、加熱処理を行ってこの不純物材料層32のジルコニウムを銅膜30中に拡散させる工程とを備えた銅合金配線33の形成方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 層間絶縁膜に形成された凹部に銅を流動させて埋め込む工程と、

前記銅上に不純物材料を堆積した後、加熱処理を行って前記不純物材料を前記銅中に拡散させる工程とを備えたことを特徴とする銅合金配線の形成方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の銅合金配線の形成方法において、前記凹部は溝からなることを特徴とする銅合金配線の形成方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の銅合金配線の形成方法において、前記凹部は、溝および該溝の底部に形成した接続孔からなることを特徴とする銅合金配線の形成方法。

【請求項 4】 請求項 1 記載の銅合金配線の形成方法において、前記銅を流動させて前記凹部に埋め込む方法は、銅を加熱することによるリフロー法であることを特徴とする銅合金配線の形成方法。

【請求項 5】 請求項 2 記載の銅合金配線の形成方法において、前記銅を流動させて前記凹部に埋め込む方法は、銅を加熱することによるリフロー法であることを特徴とする銅合金配線の形成方法。

【請求項 6】 請求項 3 記載の銅合金配線の形成方法において、前記銅を流動させて前記凹部に埋め込む方法は、銅を加熱することによるリフロー法であることを特徴とする銅合金配線の形成方法。

【請求項 7】 請求項 1 記載の銅合金配線の形成方法において、前記銅を流動させて前記凹部に埋め込む方法は、銅を加圧することによる高圧リフロー法であることを特徴とする銅合金配線の形成方法。

【請求項 8】 請求項 2 記載の銅合金配線の形成方法において、前記銅を流動させて前記凹部に埋め込む方法は、銅を加圧することによる高圧リフロー法であることを特徴とする銅合金配線の形成方法。

【請求項 9】 請求項 3 記載の銅合金配線の形成方法において、前記銅を流動させて前記凹部に埋め込む方法は、銅を加圧することによる高圧リフロー法であることを特徴とする銅合金配線の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、銅合金配線の形成方法に関し、詳しくは不純物を含む銅合金配線の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 超 L S I の高集積化によって内部配線の微細化が進むにしたがい、配線の低抵抗化、信頼性の改善に対する要求が高まっている。そこで、従来より L S I の配線材料として広く用いられてきたアルミニウム合金に替えて、銅を用いることが検討されている。

【0003】 一方、従来の配線形成方法に比べて微細加工に有利とされる、いわゆる溝配線技術が盛んに検討されている。溝配線とは、予め層間絶縁膜に所定の溝を形成した後、その溝の内部に配線材料を埋め込み、化学的機械研磨（以下 C M P という）等によって溝外部の配線材料を除去して、溝内に配線材料を残す方法である。一般に銅は反応性イオンエッチング（以下 R I E という）によるエッチングが困難とされているため、溝配線技術との整合性がよいと期待されている。

【0004】 溝配線の形成においては、溝内に配線材料を埋め込む技術の確立が一つの課題になっている。この技術としては、配線材料のスパッタ成膜後のリフロー法、高圧リフロー法、C V D 法、めっき法等が検討されている。特にスパッタ後のリフロー法や高圧リフロー法は、技術の完成度、安定性が高く、実用的な方法として期待されている。

【0005】 高圧リフロー法の埋め込み原理について説明する。図 5 の（1）に示すように、絶縁層 5 1 上に形成された下層配線 5 2 を覆う状態に層間絶縁膜 5 3 が形成されていて、この層間絶縁膜 5 3 には下層配線 5 2 に通じる接続孔 5 4 が形成されている。そして通常、スパッタ法により、接続孔 5 4 の内部とともに層間絶縁膜 5 3 上に、チタン膜、窒化チタン膜等の下地膜 5 5 を成膜し、続いて銅膜 5 6 を成膜する。その際に銅膜 5 6 により接続孔 5 4 の上部を橋渡し状態にして覆い、接続孔 5 4 の内部にボイド（空洞） 5 7 を残す。このときボイド 5 7 の内部圧力はスパッタ雰囲気になっているので、ほぼ真空となる。

【0006】 引き続き図 5 の（2）に示すように、高真空雰囲気中にてウエハを 4 0 0 ℃～4 5 0 ℃程度に加熱し、銅膜 5 6 を軟化させるとともに、アルゴン等の不活性な高圧ガスにより銅膜 5 6 を流動させながら接続孔 5 4 の内部に押し込む。その結果、図 5 の（3）に示すように、接続孔 5 4 の内部には銅膜 5 6 の一部 5 6 a が充填される。上記説明では接続孔 5 4 を例にして説明したが、溝内に銅膜を埋め込む場合も上記同様に行う。

【0007】 一方、銅配線の信頼性をさらに向上させるため、銅中に微量のジルコニウム等の不純物を添加することが検討されている。ジルコニウムを添加する方法としては、通常、銅-ジルコニウム合金ターゲットによるスパッタ法が用いられる。ジルコニウムを微量に含む銅合金配線は、純銅に対する抵抗値の上昇が少なく、エレクトロマイグレーション耐性が向上することが知られている。添加されたジルコニウム等は銅の粒界に偏析することから銅の粒界拡散を抑制するので、信頼性が向上す

3

ると考えられている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、銅-ジルコニウム合金は、リフローや高圧リフローによる埋め込み性が困難であるといった問題点を有する。ここで高圧リフローによる溝埋め込みにおいて、埋め込み不良が生じた場合の一例を説明する。

【0009】図6に示すように、下層配線71、この下層配線71の段差を解消する平坦化絶縁膜72、その上に形成した層間絶縁膜73、下層配線71に接続するもので層間絶縁膜73に形成した接合孔内の設けたプラグ74、プラグ74および層間絶縁膜73上に形成した絶縁膜75、プラグ74上を通るもので絶縁膜75に形成した接続孔（または溝）76、その接続孔（または溝）76内壁およびその絶縁膜75上に形成した下地膜77、その下地膜77上に、溝76上部を覆う状態に形成した銅-ジルコニウム合金膜78が備えられている。この状態で、高圧リフローによる銅-ジルコニウム合金膜78の埋め込みを行うと、銅-ジルコニウム合金膜78は十分な流動性が得られないために、接続孔（または溝）76の内部に埋め込むことが困難となる。そのため、接続孔（または溝）76の内部にボイド（空洞）79が発生する。その結果、信頼性が劣化する。これは、銅にジルコニウムを添加することで銅合金の再結晶温度が上昇するために、流動性が得られ難くなるためといえる。

【0010】また、エレクトロマイグレーション等の信頼性を向上させるために添加される材料としては、ジルコニウムの他にクロム（Cr）、カドミウム（Cd）、銀（Ag）等も考えられるが、いずれも、再結晶温度を上昇させる性質を有するため、銅合金の流動性が低下して埋め込み不良を誘発する。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するためになされた銅合金配線の形成方法である。すなわち、層間絶縁膜に形成された凹部（例えば、溝、溝およびこの溝の底部に形成した接続孔）に銅を流動させて埋め込む工程（例えば、リフロー法または高圧リフロー法により埋め込む工程）と、その銅上に不純物材料を堆積した後、加熱処理を行って不純物材料を銅中に拡散させる工程とを備えた銅合金配線の形成方法である。

【0012】上記銅合金配線の形成方法では、層間絶縁膜に形成された凹部に銅を流動させて埋め込んだ後、その銅上に不純物材料を堆積してから加熱処理を行って不純物材料を銅中に拡散させることから、銅の流動性を損ねることなく、凹部に銅が埋め込まれる。そして加熱処理を行って不純物材料を銅中に拡散させることから、銅と不純物との合金が作製される。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態に係わる一例

(3)

特開平11-102909

4

を第1実施形態として、図1および図2の製造工程図によって説明する。図1および図2では、銅の埋め込みに高温リフローを用いた銅合金配線の形成方法を示す。

【0014】図1の(1)に示すように、半導体基板

（図示省略）上に素子形成から下層配線11の形成までの一連のプロセスを行い、所定の平坦化プロセスにより平坦化絶縁膜12を形成する。次いで、プラズマCVD法による酸化シリコン（以下 PE-SiO_2 と記す）を例えば $0.8\mu\text{m}$ の厚さに堆積して、酸化シリコン膜21を形成する。続いてプラズマCVD法による窒化シリコン（以下 PE-SiN と記す）を例えば 50nm の厚さに堆積して、窒化シリコン膜22を形成して、酸化シリコン膜21と窒化シリコン膜22とからなる層間絶縁膜23を形成する。

【0015】次いで通常のリソグラフィ技術とエッチングとによって、上記層間絶縁膜23に下層配線11に通じる接続孔24を開孔する。この接続孔24の口径は、例えば $0.2\mu\text{m}$ とした。上記エッチングは、例えば反応性イオンエッチング（RIE）で行い、その際、窒化シリコン膜22のエッチング条件と酸化シリコン膜21のエッチング条件とを順次切り換えることにより行った。

【0016】上記窒化シリコン膜22のエッチング条件の一例を以下に示す。

エッチングガス：トリフルオロメタン（ CHF_3 ）； 75 sccm 〔以下、 sccm は標準状態における体積流量（ $\text{cm}^3/\text{分}$ ）を表す〕と酸素（ O_2 ）； 35 sccm 、

RFパワー： 600W 、

エッチング雰囲気圧力： 5 Pa 、

基板温度： 20°C に設定した。

【0017】また、上記酸化シリコン膜21のエッチング条件の一例を以下に示す。

エッチングガス：トリフルオロメタン（ CHF_3 ）； 75 sccm と酸素（ O_2 ）； 8 sccm 、

RFパワー： 1.2 kW 、

エッチング雰囲気圧力： 7 Pa 、

基板温度： 20°C に設定した。

【0018】次に、通常タングステンプラグの形成プロセスによって、上記接続孔24の内部に窒化チタンからなる下地膜25を形成してからタングステンプラグ26を形成する。

【0019】次に図1の(2)に示すように、層間絶縁膜23上に、 PE-SiO_2 を例えば $0.6\mu\text{m}$ の厚さに堆積して酸化シリコン膜27を形成した後、通常のリソグラフィ技術とエッチング（例えばRIE）とによって上記タングステンプラグ26上を通るように酸化シリコン膜27に溝28を形成する。この溝28を加工する際に上記窒化シリコン膜22はエッチングストップとしての機能を有する。なお、上記溝28の幅は、一例と

5

して、 $0.3\mu\text{m}$ とした。

【0020】次に図1の(3)に示すように、アルゴンスパッタエッチングによって、タングステンプラグ26の上部に形成されている自然酸化膜(図示省略)を除去する。続いてDCマグネトロンスパッタ法によって、溝28の内壁および酸化シリコン膜27上に、チタン膜を例えば 20nm の厚さに形成し、さらに窒化チタン膜を例えば 50nm の厚さに形成して下地膜29を形成する。続けて銅膜30を例えば 500nm の厚さに形成する。

【0021】上記Arスパッタエッチングの条件の一例を以下に示す。

印加電圧： 1kV 、

エッチングガス：アルゴン(Ar)； 100sccm 、

エッチング雰囲気圧力： 0.4Pa 、

基板温度： 400°C に設定し、酸化シリコン換算で 30nm の厚さをエッチングした。

【0022】また、上記下地膜29のチタン膜の成膜条件の一例を以下に示す。

DCパワー： 6kW 、

プロセスガス：アルゴン(Ar)； 100sccm 、

スパッタ雰囲気圧力： 0.4Pa 、

基板温度： 200°C に設定した。

【0023】上記下地膜29の窒化チタン膜の成膜条件の一例を以下に示す。

DCパワー： 12kW 、

プロセスガス：アルゴン(Ar)； 20sccm と窒素(N_2)； 70sccm 、

スパッタ雰囲気圧力： 0.4Pa 、

基板温度： 200°C に設定した。

【0024】上記銅膜30の成膜条件の一例を以下に示す。

DCパワー： 12kW 、

プロセスガス：アルゴン(Ar)； 100sccm 、

スパッタ雰囲気圧力： 0.4Pa 、

基板温度： 200°C に設定した。

【0025】次に図1の(4)に示すように、加熱処理を行って銅膜30の一部を溝28の内部にリフローさせる。ここでは加熱処理によるリフローを行った。その加熱条件の一例を以下に示す。

【0026】プロセスガス：アルゴン(Ar)、

加熱温度： 450°C 、

処理雰囲気圧力：大気圧、

リフロー時間： 30 分間に設定した。

【0027】次いで通常のCMP工程によって、溝28の外側に形成されている配線材料(下地膜29および銅膜30)31を除去して、図1の(5)に示すように、溝28の内部に上記配線材料31を残す。

【0028】次いで図1の(6)に示すように、上記配線材料31上および上記酸化シリコン膜27上に、銅に

(4)

特開平11-102909

6

添加する不純物材料として、例えばジルコニウムを 50nm の厚さにスパッタ成膜によって堆積して、不純物材料層32を形成する。

【0029】上記スパッタ成膜条件の一例を以下に示す。

DCパワー： 10kW 、

プロセスガス：アルゴン(Ar)； 10sccm 、

処理雰囲気圧力： 0.4Pa 、

成膜温度： 200°C に設定した。

10 【0030】次に、図2の(7)に示すように、加熱処理を行い、不純物材料層32のジルコニウムを溝28内の銅膜30中に拡散させる。

【0031】上記加熱処理条件の一例を以下に示す。

プロセスガス：アルゴン(Ar)、

処理雰囲気圧力：大気圧、

加熱温度： 500°C 、

加熱時間： 30 分に設定した。この加熱温度は、銅膜30に対して不純物材料層32の不純物の固相拡散が起きる温度以上、熱損傷の影響がない温度以下で、適宜選択される。例えば上記ジルコニウムの場合には、加熱温度は $350^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ 、加熱時間は 10 分～ 60 分が好ましい。

20

【0032】次に、再度CMP加工によって、溝28の外の配線材料31および不純物材料層32を除去して、図2の(8)に示すように、溝28の内部に、ジルコニウムを拡散してなる銅合金配線33を形成する。

【0033】なお、上記接続した第1実施形態のように、銅のCMPを行った後にジルコニウムを堆積する方法に代えて、ジルコニウムの成膜を銅のリフローの後に

30

に行い、ジルコニウムを銅膜中に拡散させた後に溝の外の銅膜およびジルコニウム膜をCMPによって除去するという方法も採用することができる。また、銅のリフローは高圧リフロー法を用いることも可能である。その際には、溝28上を覆うとともに溝28内に空洞を残す状態で銅膜30を成膜する。

40

【0034】上記第1実施形態の銅合金配線の形成方法では、リフロー法により溝29内に銅膜30を流動させて埋め込んだ後、その銅上にジルコニウムを堆積して不純物材料層32を形成してから加熱処理を行ってジルコニウムを銅膜30中に拡散させることから、銅膜30の流動性を損ねることなく、溝29内を銅膜30の一部によって埋め込むことが可能になる。そして加熱処理を行ってジルコニウムを銅膜30中に拡散させることから、銅と不純物との合金からなる銅合金配線33が形成される。

【0035】次に本発明の実施の形態に係わる別の一例を第2実施形態として、図3および図4の製造工程図によって説明する。図3および図4では、溝および接続孔に銅を埋め込む、いわゆるデュアルダマシン法に適用した例を示し、前記図1および図2によって説明した構成

50

7

部品と同様のものには同一符号を付与する。

【0036】図3の(1)に示すように、半導体基板(図示省略)上に素子形成から下層配線11の形成までの一連のプロセスを行い、所定の平坦化プロセスにより平坦化絶縁膜12を形成する。次いで、プラズマCVD法による酸化シリコン(以下 PE-SiO_2 と記す)を例えば $0.8\mu\text{m}$ の厚さに堆積して、酸化シリコン膜21を形成する。続いてプラズマCVD法による PE-SiN を例えば 50nm の厚さに堆積して、窒化シリコン膜22を形成する。さらにプラズマCVD法による PE-SiO_2 を例えば $0.6\mu\text{m}$ の厚さに堆積して、酸化シリコン膜27を形成する。次いで通常のリソグラフィ技術とエッチングとによって、上記酸化シリコン膜27に溝28を加工する。この溝28の幅は、例えば $0.3\mu\text{m}$ とした。

【0037】続いて図3の(2)に示すように、通常のリソグラフィ技術とエッチングとによって、上記溝28の底部における上記窒化シリコン膜22および酸化シリコン膜21に下層配線11に通じる接続孔24を開く。この接続孔24の口径は、例えば $0.2\mu\text{m}$ とした。上記エッチングは、例えば反応性イオンエッチング(RIE)で行い、その際、窒化シリコンのエッチング条件と酸化シリコンのエッチング条件とを順次切り換えることにより行った。

【0038】上記窒化シリコン膜22、酸化シリコン膜21のエッチング条件は、前記第1実施形態と同様である。

【0039】次に図3の(3)に示すように、アルゴンスパッタエッチングによって、接続孔24の底部に露出した下層配線11の上部に形成されている自然酸化膜(図示省略)を除去した後、DCマグネトロンスパッタ法によって、上記溝28と接続孔24との各内壁および酸化シリコン膜27上に、チタンを例えば 20nm の厚さに堆積し、続いて窒化チタンを例えば 50nm の厚さに堆積して下地膜29を形成し、次いで上記溝28上を覆う状態に、銅膜30を例えば 500nm の厚さに形成する。

【0040】上記Arスパッタエッチングの条件、上記チタン、窒化チタンの下地膜29の成膜条件、上記銅膜30の成膜条件の一例は、前記第1実施形態で説明した条件と同様である。

【0041】次に図3の(4)に示すように、高圧リフロー法によって、銅膜30を溝28および接続孔24の内部に埋め込む。その高圧リフロー条件の一例を以下に示す。

【0042】プロセスガス：アルゴン(Ar)、
圧力： 10MPa 、
処理温度： 440°C 、
加圧時間：1分間に設定した。

【0043】次いで通常のCMP工程によって、溝28

(5)

特開平11-102909

8

の外側に形成されている配線材料(下地膜29および銅膜30)31を除去して、図3の(5)に示すように、溝28および接続孔24の内部に上記配線材料31を残す。

【0044】次いで図3の(6)に示すように、上記残した配線材料31上および酸化シリコン膜27上に、銅に添加する不純物材料として例えばジルコニウムを 50nm の厚さにスパッタ成膜によって堆積して、不純物材料層32を形成する。このジルコニウムの成膜条件は前記第1実施形態と同様である。

【0045】次に、図4の(7)に示すように、加熱処理を行い、不純物材料層32のジルコニウムを銅膜30中に拡散させる。この加熱処理条件は前記第1実施形態と同様である。

【0046】次に、再度CMP加工によって、溝28の外の不純物材料層32を除去して、図4の(8)に示すように、溝28の内部に、ジルコニウムを拡散してなる銅合金配線層33を形成する。このとき、接続孔24の内部に埋め込まれている部分もジルコニウムを拡散した銅合金からなっている。

【0047】なお、上記接続した第1実施形態のように、銅のCMPを行った後にジルコニウムを堆積する方法に代えて、ジルコニウムの成膜を銅のリフローの後に、ジルコニウムを銅膜30中に拡散させた後に溝外の銅およびジルコニウムをCMPによって除去するという方法も採用することができる。

【0048】上記第2実施形態の銅合金配線の形成方法では、高圧リフロー法により溝28内および接続孔24内に銅膜30を流動させて埋め込んだ後、その銅上にジルコニウムを堆積して不純物材料層32を形成してから加熱処理を行ってジルコニウムを銅膜30中に拡散させることから、銅膜30の流動性を損ねることなく、溝28および接続孔24内に銅が埋め込まれる。そして加熱処理を行ってジルコニウムを銅膜30中に拡散させることから、銅と不純物との合金が作製される。

【0049】なお、本発明の発明は、上記各実施形態に限定されるものではなく、例えば銅の下地膜として用いた窒化チタン/チタンに代えて、チタタンングステン(TiW)、タンングステン(W)、タンングステンシリサイド(WSi)、窒化タンングステン(WN)、窒化タンングステンシリサイド(WSiN)、タンタル(Ta)、窒化タンタル(TaN)、炭化タンタル(TaC)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、およびこれらのうちの複数層からなる積層膜等を用いることが可能である。

【0050】また、銅に添加する不純物材料としては、標準焼きなまし銅線に対する電気伝導率がおよそ80%以上確保できるような材料が好ましく、上記ジルコニウムの他に、クロム(Cr)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、マグネシウム(Mg)等を用いることが可能

50

9

である。これらの材料を銅に添加した場合、銅合金の抵抗上昇は比較的小さく、かつ信頼性の向上を図ることができる。

【0051】また、上記不純物材料を銅中に拡散させる雰囲気は、上記説明したようなアルゴン雰囲気のように、不活性な雰囲気または真空中が好ましい。

【0052】上記不純物材料の銅膜中への拡散量は、銅膜状に堆積される不純物材料層の膜厚、拡散時間、拡散温度等によって制御することが可能である。一般に拡散時間を長くすると、また拡散温度を高くすると、拡散量

【0053】

【発明の効果】以上、説明したように本発明によれば、層間絶縁膜に形成された凹部に銅を流動させて埋め込んだ後、その銅上に不純物材料を堆積してから加熱処理を行って不純物材料を銅中に拡散させるので、銅の流動性を損ねることなく、凹部に銅を埋め込むことができる。そして加熱処理を行って不純物材料を銅中に拡散させるので、銅と不純物との合金を作製することができる。その結果、溝内に形成される銅配線中に抵抗を大きくさげ

(6)

特開平11-102909

10

ることなくエレクトロマイグレーション耐性を向上させることが可能な不純物を含む合金を形成することができるので、銅合金配線の信頼性の向上が図れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の銅合金配線の形成方法に係わる第1実施形態を説明する製造工程図である。

【図2】本発明の銅合金配線の形成方法に係わる第1実施形態を説明する製造工程図（続き）である。

【図3】本発明の銅合金配線の形成方法に係わる第2実施形態を説明する製造工程図である。

【図4】本発明の銅合金配線の形成方法に係わる第2実施形態を説明する製造工程図（続き）である。

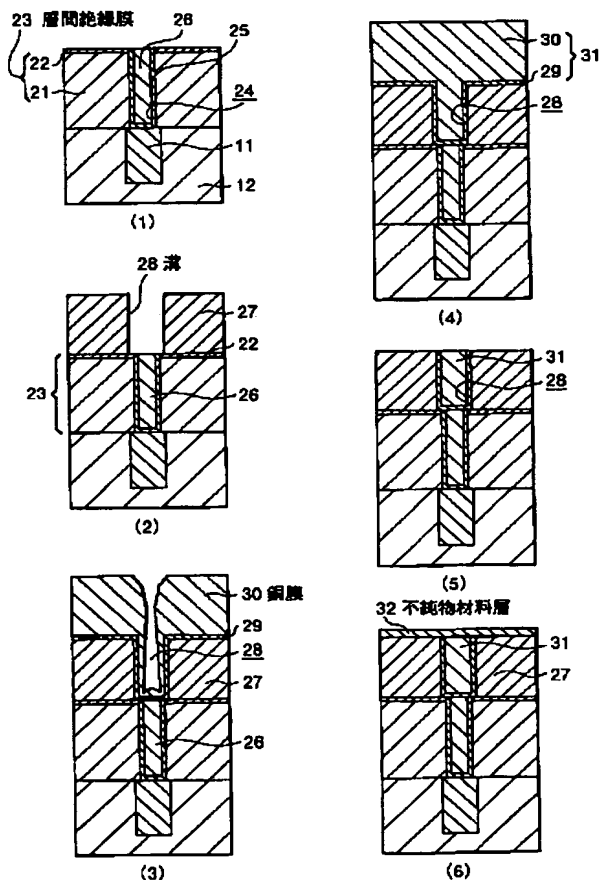
【図5】高圧リフロー法を用いた従来の銅配線の形成方法を説明する製造工程図である。

【図6】高圧リフロー法を用いた従来の銅配線の形成方法に係わる課題の説明図である。

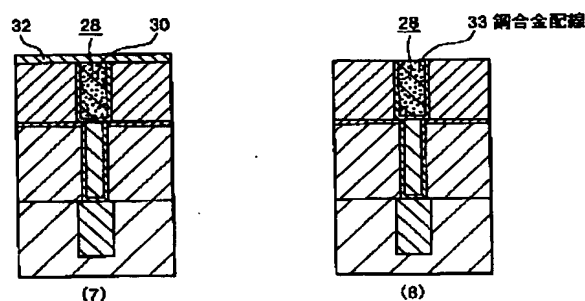
【符号の説明】

23…層間絶縁膜、28…溝、30…銅膜、32…不純物材料層、33…銅合金配線

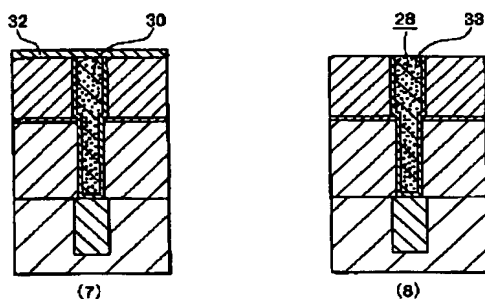
【図1】



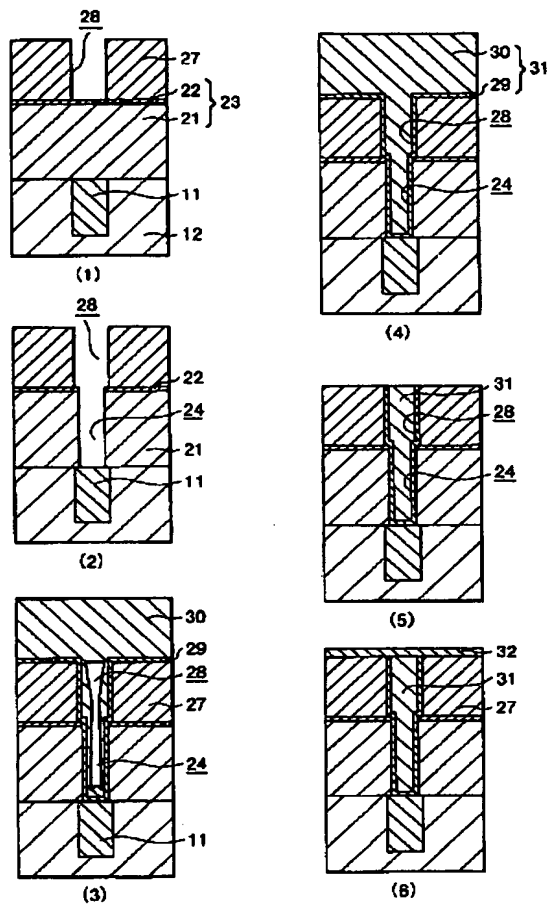
【図2】



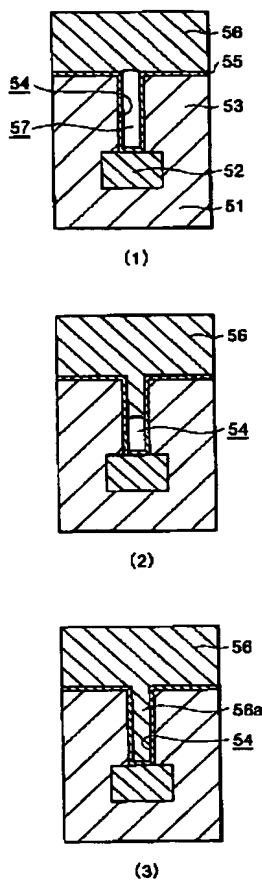
【図4】



【図 3】



【図 5】



【図 6】

